

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325760

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 F 11/00

識別記号

府内整理番号

F I
C 23 F 11/00技術表示箇所
B
C
F

C 09 D 201/00

PDE

C 09 D 201/00

PDE

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平7-150998

(22)出願日 平成7年(1995)5月25日

(71)出願人 000229597
日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72)発明者 青山 雅之
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(74)代理人 弁理士 山本 忠

(54)【発明の名称】耐食性に優れた亜鉛含有金属めっき鋼板用表面処理剤

(57)【要約】

【目的】 亜鉛含有金属めっき鋼板表面に耐食性を付与するに好適なクロムを含有しない表面処理剤の提供。

【構成】 (a) ブロック化されたイソシアナート基、グリシジル基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する水分散性又は水溶性の樹脂と、(b) 多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、及び(c) クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンとを含有することを特徴とする、耐食性に優れた亜鉛含有金属めっき鋼板用表面処理剤。

1

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (a) ブロック化されたイソシアナート基、グリシル基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する水分散性又は水溶性の樹脂と、
 (b) 多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、及び
 (c) クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンとを含有することを特徴とする、耐食性に優れた亜鉛含有金属めっき鋼板用表面処理剤。

【請求項2】 前記(c)クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンが、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム及びチタンから選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の表面処理剤。

【請求項3】 前記(b)多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、前記(a)の水分散性又は水溶性の樹脂との比率は(b) : (a)として0.2 : 1 ~ 1 : 1の範囲である請求項1に記載の表面処理剤。

【請求項4】 前記(b)多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、(a)の水分散性又は水溶性の樹脂の合計量と、(c)クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンとの比率が、(c) : (a) + (b)として0.0005 : 1 ~ 0.005 : 1である請求項1又は2に記載の表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、亜鉛含有金属めっき鋼板表面に耐食性を付与するに好適なクロムを含有しない表面処理剤に関するものである。

【0002】

【従来技術】 一般的に鉄鋼の防錆方法として、亜鉛の犠牲防食の原理を利用した亜鉛含有金属めっき鋼板が、自動車、建材並びに家電関係の広い分野に使用されている。しかし、亜鉛が大気中で腐食して生成した腐食生成物（いわゆる白錆）は、亜鉛含有金属めっき鋼板の外観を低下させ、更に塗装密着性にも悪影響をおよぼすという欠点を有している。

【0003】 このため、耐食性及び塗装密着性を改善するために、亜鉛含有金属めっき鋼板の表面にクロム酸、重クロム酸又はその塩類を主体にした処理液でクロメート処理することが一般的に行われている。また、近年の高品質化に伴い、クロメート処理と樹脂被覆処理の2段処理により、さらに高耐食性の製品が家電メーカー中心に使用されている。

【0004】 しかしながら、近年、環境保全に対する意識が高まってきており、亜鉛含有金属めっき鋼板に使用されているクロメート処理液中の6価クロムは人体に直接的な悪い影響をおよぼす欠点があるので敬遠されがち

10

20

30

40

50

である。また、水質汚濁防止法に規定されている特別な廃水処理を行う必要があり、全体的にコストアップにつながる。また、クロメート処理を施した亜鉛含有金属めっき鋼板は、クロム含有の廃棄物となりリサイクルができないという欠点があり、社会的に問題となりつつある。

【0005】 クロメート処理以外の表面処理方法としては、多価フェノールカルボン酸を含有しているタンニン酸を用いた表面処理剤が、よく知られている。タンニン酸の水溶液で亜鉛含有金属めっき鋼板を処理すると、タンニン酸と亜鉛との反応によって形成されるタンニン酸亜鉛の保護皮膜が、腐食物質の侵入に対しバリアーとなるので耐食性が向上すると考えられている。しかしながら、タンニン酸単独、若しくは無機成分を併用した皮膜での耐食性はクロメート処理に比べて極めて不十分で、実用化は困難であるのが実状である。

【0006】 そこで、タンニン酸と樹脂との組み合わせにより耐食性を改善する方法が検討されるようになってきている。例えば特開平5-320937号公報にはタンニン酸水溶液にカルボキシル基含有化合物とアクリル酸エステルースチレン共重合樹脂とを配合した鉄鋼用防錆処理剤が開示されている。しかし、この防錆処理剤は鉄鋼表面には効果があるものの、亜鉛系めっき鋼板にはほとんど効果がない。

【0007】 また、特公昭54-26277号公報にはエポキシ樹脂水分散物とアミノ系硬化剤に縮合タンニン酸を配合しキレート形成能を有する2液型水系エポキシ樹脂組成物が開示されている。ところがこの組成物は、2液であり、アミノ系硬化剤を配合しているので作業性が悪くなり、また安定性も不十分なために処理液の廃棄更新の頻度が高くなり工業的ではない。

【0008】 従って、耐食性に優れた亜鉛含有金属めっき鋼板用のクロムを含有しない表面処理剤は開発されているが耐食性について要求される水準には到っていないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来技術の有する問題点、すなわち亜鉛含有金属めっき鋼板用の表面処理剤として、従来のクロムを含有しない表面処理剤よりも優れた耐食性を与えるクロムを含有しない表面処理剤を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこれらの諸問題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、特定の官能基を有する水分散性又は水溶性の樹脂と、多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、クロム以外の2価以上の原子価を持つ金属イオンを含有する表面処理剤を用いて、亜鉛含有金属めっき鋼板の表面を処理することにより、耐食性に優れた皮膜が形成できることを新たに見いだし本

発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、(a) ブロック化されたイソシアネート基、グリシジル基及びカルボキシル基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する分散性又は水溶性の樹脂と、(b) 多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、及び(c) クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンとを含有することを特徴とする、耐食性に優れた亜鉛含有金属めっき鋼板用表面処理剤を提供する。

【0012】以下本発明を詳細に説明する。本発明の対象とする亜鉛含有金属めっき鋼板は、特に限定されないが、具体的には例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板等が挙げられる。

【0013】本発明の表面処理剤において(a) ブロック化されたイソシアネート基、グリシジル基及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する分散性又は水溶性の樹脂が必須成分のひとつとして用いられる。

【0014】ブロック化されたイソシアネート基としては、特に制限はないが、トリレンジイソシアネートの異性体類、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類等が挙げられる。ブロック剤としては、フェノール系、アルコール系、オキシム系、活性メチレン系、酸アミド系、カルバミン酸塩系、亜硫酸塩系等が挙げられる。

【0015】グリシジル基についても特に制限はないが、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エボキシシクロヘキシルメチル-3, 4-シクロヘキサンカルボキシレート、モノマーとしては、アリルグリジルエーテル、2-エチルヘキシルグリジルエーテル、ブチルグリジルエーテル、フェニルグリジルエーテル等が挙げられる。

【0016】また、カルボキシル基についても特に制限はないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。なお、これらの官能基の樹脂中の含有割合についても特に限定はない。

【0017】本発明の表面処理剤は、(b) 多価フェノールカルボン酸及びデブシドを含有する物質から選ばれる少なくとも1種を必須成分とする。多価フェノールカルボン酸を含有している物質としては、没食子酸、プロトカテキュー酸及びガロカルボン酸等が挙げられる。多価フェノールカルボン酸のデブシドとしては、m-ジ没

食子酸、トリ没食子酸、ジプロススキステス酸、タンニン及びタンニン酸等が挙げられる。なお、タンニンとは、植物の種子、果殻、葉、根、材、樹皮などから温湯で抽出され、動物の生皮を革とすることのできる物質を総称したものである。またタンニン酸とは、五倍子または没食子等から得られたタンニンのことである。これらの物質の種類及び添加量についても特に限定はない。

【0018】さらに、本発明の表面処理剤は、(c) クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンを必須成分とする。本発明の(c) クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンは、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム及びチタンから選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0019】本発明に用いられる(c) クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンの供給源も特に制限はないが、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム及びチタンの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、塩化物、フッ化物、珪フッ化物、有機酸塩等を使用することが好ましい。これらの添加量についても特に限定されない。

【0020】本発明の表面処理剤中の(b) 多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種と、(a) 分散性又は水溶性の樹脂との比率は、(b) : (a) として0. 2 : 1 ~ 1 : 1 であることが好ましい。

【0021】また、本発明の表面処理剤中の2価以上の原子価を有するクロム以外の金属イオンとしての亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム及びチタンから選ばれた少なくとも1種の金属イオン(c) と、表面処理剤中の分散性または水溶性の樹脂(a) と多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種(b) の合計量との比率は、(c) : (a) + (b) として0. 0005 : 1 ~ 0. 005 : 1 であることが好ましい。

【0022】本発明の表面処理剤中の(b) 多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質と、(a) 分散性または水溶性の樹脂との比率は、(b) : (a) として0. 2 : 1 ~ 1 : 1 であることが好ましい。この比率が0. 2 : 1 未満では、(b) 多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種の比率が下がるため、亜鉛含有金属めっき鋼板表面との反応性が低下し、耐食性能が十分に発揮されないことがあり、またその比率が1 : 1を超えると、樹脂の比率が下がるため造膜性が低下し、やはり耐食性が十分に発揮できない。

【0023】本発明の表面処理剤中の(c) 2価以上の原子価を有するクロム以外の金属イオンとして、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、及びチタンから選ばれた少なくとも1種の金属イオンと、(a) 分散性または水溶性の樹脂と(b) 多価フェノールカル

5

ルボン酸及びそのデブシドを含有する物質から選ばれた少なくとも1種の合計量との比率は、(c) : (a) + (b)として0.0005:1~0.005:1であることが好ましい。0.0005:1未満では、耐食性能が不十分となる。その比率がまた0.005:1を超えると耐食性が飽和に達し、経済的に不利となる。

【0024】なお、本発明の表面処理剤中には充填剤や潤滑剤を配合しても構わない。充填剤としてはジルコニアゾル、アルミニゾル、シリカゾル等が挙げられ、潤滑剤としてポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のエマルションが挙げられる。

【0025】また、本表面処理剤を用いて、亜鉛含有金属めっき鋼板の表面を処理する方法としては、特に限定ではなく、例えば浸漬方法、スプレー方法、及びロールコート法等を適応することができる。また、処理温度、処理時間についても特に限定はないが、一般に、処理温度は10~40°Cであることが好ましく、処理時間は0.1~10秒であることが好ましい。また、処理後の乾燥温度は、50~200°Cであることが好ましい。

【0026】

【作用】本発明の表面処理剤で処理された亜鉛含有金属めっき鋼板の耐食性が良好となる理由としては、まず第1の効果として、(b)多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質の一部が亜鉛含有金属めっき鋼板表面の亜鉛と反応し、保護皮膜が形成されること、第2の効果として、(a)水分散性又は水溶性の樹脂中の官能基が、(b)多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質のフェノールの-OH基と反応し、架橋構造をとること、第3の効果として(c)クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンと、(b)多価フェノールカルボン酸およびそのデブシドを含有する物質が乾燥時に反応し、不溶性化合物をつくり、それが皮膜中に取り込まれること、即ち、亜鉛含有金属めっき表面に第1の効果の保護皮膜が形成され、第2及び第3の効果で腐食生成物の侵入を防止する2層構造の皮膜を形成するためであると推定される。

【実施例】下記の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例により特に限定されるものではない。

【0027】【使用素材】使用した亜鉛含有金属めっき鋼板は、市販の板厚0.6mmの両面溶融亜鉛めっき鋼板(GI材:目付量120g/m²)及び両面電気亜鉛めっき鋼板(EG材:目付量20g/m²)である。

【0028】【鋼板の清浄方法】上記亜鉛含有金属めっき鋼板の表面を中アルカリ系脱脂剤の登録商標:ファインクリーナー4336(日本パーカライジング(株)製)薬剤濃度:20g/リットルを用いて、処理温度:60°C、処理時間:20秒の条件でスプレー処理し、表面に付着しているゴミや油を除去した。ついで表面に残存しているアルカリ分を水道水により洗浄し、亜鉛含有

10

20

30

40

50

6

金属めっき鋼板の表面を清浄化した。

【0029】【有機樹脂処理液の調製】

処理液A

エチレンーアクリル共重合体(数平均分子量3000、アクリル酸エチル含量35重量%)50gを300ミリリットルの脱イオン水と共にオートクレープに入れ、窒素雰囲気中で300°Cで2時間加熱した後80°Cまで冷却した。オートクレープ中にアンモニア水溶液(NH₃ 25%含有)を8ミリリットル注入し、80°Cで30分間攪拌した。冷却後、固体分が10重量%になるように脱イオン水にて希釈して、処理液Aを調製した。

【0030】処理液B

ビスフェノールAジグリシジルエーテル50gとキシレン5gを混合し、脱イオン水22.5gにポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル(重合度20)2.5g、及びカルボキシメチルセルロース0.1gを溶解した液中で50°Cにてホモジナイザーで分散させた。冷却後、固体分が10重量%になるように脱イオン水にて希釈して、処理液Bを調製した。

【0031】処理液C

ポリエチレングリコール(分子量1000)12g、1,6ヘキサンジオール-無水マレイン酸系エステルグリコール(水酸基価9.5、酸価1.6)61g、トリメチロールプロパン2gとヘキサメチレンジソシアネット25gを85°Cにて1時間攪拌させた。次にジオキサン50gにフェノール6.1gを溶解し、触媒としてトリエチルアミン0.2gを加え、85°Cにて2時間攪拌した。次いでジオキサン20g、トリメチロールプロパン8.8gを溶解した溶液を加え、再度、85°Cにて2時間攪拌した。次にイソプロピルアルコール30gと25%重亜硫酸ソーダ水溶液60.4gに無水亜硫酸ソーダ0.6gを溶解した溶液を添加し、75°Cにて2時間攪拌した。冷却後、固体分10%になるように脱イオン水にて希釈して、処理液Cを調製した。

【0032】【性能評価試験方法】以下に示す評価方法にて評価した。

・耐食性試験

塩水噴霧試験(JIS Z 2371)により、144時間後の供試板表面の耐白錆性の測定を行った。評価基準は以下の通りである。

◎:錆発生なし

○:白錆発生率5%未満

△:白錆発生率5以上、10%未満

×:白錆発生率10以上、50%未満

××:白錆発生率50%以上

【0033】・耐アルカリ性試験

アルカリ脱脂剤(登録商標:パルクリーン364S、日本パーカライジング(株)製)を用いて下記条件にて供試板表面の処理を行い(脱脂、水洗、乾燥後)処理前後の皮膜の溶出率を重量法にて測定を行った。

7

脱脂条件：20g／リットル、60℃、2分、スプレー
処理

◎：溶出率5%未満

○：溶出率5%以上、20%未満

△：溶出率20%以上

【0034】実施例1

予め上記した方法で清浄にしたEG材表面に、処理液Aを50重量%と、没食子酸を5重量%と、硝酸コバルトをCoイオンとして0.01重量%とを脱イオン水に溶解した表面処理液を、ロールコート法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0035】実施例2

予め上記した方法で清浄にしたEG材に、処理液Aを50重量%と、没食子酸を5重量%と、フッ化亜鉛をZnイオンとして0.01重量%とを脱イオン水に溶解した表面処理液を、ロールコート法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0036】実施例3

予め上記した方法で清浄にしたGI材に、処理液Bを38.5重量%と、五倍子タンニンを1.1重量%と、硝酸マグネシウムをMgイオンとして0.01重量%とを脱イオン水に溶解した表面処理液を、ロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0037】実施例4

予め上記した方法で清浄にしたEG材に、処理液Cを88.5重量%と、プロトカテキュー酸を6.2重量%と、硝酸アルミニウムをAlイオンとして0.008%とを脱イオン水に溶解した表面処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0038】実施例5

予め上記した方法で清浄にしたGI材に、処理液Cを83.0重量%と、五倍子タンニンを1.7重量%と、硝酸チタニルをTiイオンとして0.005重量%と、硝酸亜鉛をZnイオンとして0.015重量%とを脱イオン水に溶解した表面処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0039】実施例6

10

20

30

40

50

予め上記した方法で清浄にしたEG材に、処理液Cを67.0重量%と、没食子酸を3.3重量%と、ジルコンフッ化水素酸をZrイオンとして0.002重量%と、フッ化アルミニウムをAlイオンとして0.006重量%とを脱イオン水に溶解した表面処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0040】実施例7

予め上記した方法で清浄にしたGI材に、処理液Cを82.0重量%と、五倍子タンニンを0.8重量%と、硝酸亜鉛をZnイオンとして0.07重量%と、20%シリカソル5.0重量%とを脱イオン水に溶解した表面処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0041】比較例1

予め上記した方法で清浄にしたEG材に、処理液Aを75.0重量%と、ケプラッショタンニンを7.5重量%とを脱イオン水に溶解した比較処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0042】比較例2

予め上記した方法で清浄にしたGI材に、処理液Bを50.0重量%と没食子酸を5.0重量%とを脱イオン水に溶解した比較処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0043】比較例3

予め上記した方法で清浄にしたEG材に、処理液Cを21.0重量%とプロトカテキュー酸を2.9重量%とを脱イオン水に溶解した比較処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0044】比較例4

予め上記した方法で清浄にしたGI材に、処理液Bを99.0重量%と硝酸アルミニウムをAlイオンとして0.05重量%とを脱イオン水に溶解した比較処理液をロールコーター法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0045】比較例5

予め上記した方法で清浄にしたEG材に、処理液Cを9.0重量%と、ジルコンフッ化水素酸をZrイオンとして0.008重量%とを脱イオン水に溶解した比較処理液をロールコーティング法にて塗布し、到達板温として150℃になるように乾燥を行った。該条件で表面処理された亜鉛めっき鋼板について、耐食性及び耐アルカリ性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0046】実施例1～7及び比較例1～5から次のことが言える。
10

①本発明の表面処理剤を用いた実施例1～7は、優れた耐食性及び耐アルカリ性を示す。

②本発明の表面処理剤中の必須成分である(c)クロム以外の2価以上の原子価を有する金属イオンを含まない比較例1～3は、実施例に比べ、耐食性が著しく劣り、また耐アルカリ性も劣る。

③本発明の表面処理剤中の必須成分である(b)多価フェノールカルボン酸及びそのデブシドを含有する物質を含まない比較例4～5は、金属イオンだけでは造膜不良となり、実施例に比べ耐食性が著しく劣り、また耐アルカリ性も劣る。
20

【0047】

【発明の効果】本発明の表面処理剤により、クロメートを使用せずに高耐食性能が得られたことで、特に今後の

溶剤規制により、溶剤洗浄から水系洗浄を余儀なくされる業界に対しても適応が可能となり、更に、環境保全やリサイクル性等の社会問題に対する対応策としても、極めて有効で且つ実用上の効果も大きい。

【0048】

【表1】

	No	素材	耐食性 SST=144hr	耐アルカリ性
実 施 例	1	EG	○	○
	2	EG	◎	○
	3	GI	○	○
	4	EG	◎	◎
	5	GI	◎	○
	6	EG	◎	◎
	7	GI	◎	○
比 較 例	1	EG	××	△
	2	GI	××	△
	3	EG	××	△
	4	GI	××	△
	5	EG	××	△